土壤與環境，民國九十三年六月，第七卷，第一期及第二期，第 19 頁至第 40 頁
Soil and Environ., June 2004, Vol. 7, No. 1 & No. 2, p 19-p 40.

彰化地區地下水之水化學特徵
Hydrochemical Characteristics of Groundwater in Changhua Area

彰宗仁[1*] 謝永旭[2] 劉滄棽[3]
Tsung-Ren Peng[1*] Yung-Hsu Hsieh[2] Tsang-Sen Liu[3]

摘 要

經濟部爲經營台灣地區之水資源，自 1992 年起開始進行「台灣地區地下水觀測網整體計畫」，以建立台灣地區地下水之基本資料庫。本研究即利用此資料庫來研究彰化地區地下水之主要化學組成，描述各含水層地下水之化學反應特徵，並解釋水化學特徵之環境意涵。結果顯示 (Ca + Mg)－HCO_3爲彰化地區地下水之基本水化學相，在含水層下游地帶另因發生陽離子交換作用而形成 Na－HCO_3 之水化學相。(Ca + Mg)－SO_4 型態地下水之形成可能是受地表入滲高濃度 SO_4^{2-} 進入之影響所致，主要分佈在台糖農場地區。混合型水化學相之地下水出現在扇尾地區，可能是不同水化學相水體之混合所造成。比較各含水層地下水中之離子濃度和 Ca^{2+} + Mg^{2+} 與 HCO_3^- 及 SO_4^{2-} 之關係顯示，含水層中有不尋常高濃度之 Ca^{2+} + Mg^{2+} 及 SO_4^{2-} 之情況，並且影響到地下水的水化學反應。幾乎所有 (Ca + Mg)－SO_4 型態之地下水，因 SO_4^{2-}濃度過高而表現出較低 Ca^{2+} + Mg^{2+} / SO_4^{2-} 比值，此過高之 SO_4^{2-} 可能主要來自雨水和肥料。以台糖之農場爲例，透過肥料施用量、雨水之 SO_4^{2-} 濃度與雨量資料，估算農場地區平均每年每公頃約有 1,260 公斤之SO_4^{2-}進入地下水中，此源自肥料之量至少佔全部入滲通量的 55%。大部分含水層 1 之地下水因 Ca^{2+} + Mg^{2+} 濃度較高，而顯示高 Ca^{2+} + Mg^{2+} / HCO_3^- 之比值，推測其原因也應與肥料之施用有關。

關鍵字：地下水、水化學相、肥料、彰化地區。

ABSTRACT

Groundwater Monitoring Network Plan in Taiwan, sponsored by the Ministry of Economic Affairs (MOEA), has been implemented to establish a basic database of groundwater for efficient management of water resource in Taiwan since 1992. This study

[1] 國立中興大學土壤環境科學系。Department of Soil and Environmental Sciences, National Chung Hsing University, Taichung, Taiwan, ROC.
[2] 國立中興大學環境工程學系。Department of Environmental Engineering,National Chung Hsing University, Taichung, Taiwan, ROC.
[3] 行政院農委會農業試驗所農業化學組。Division of Agricultural Chemistry,Taiwan Agricultural Research Institute, Wufeng, Taiwan, ROC.
* Corresponding author

employs MOEA's groundwater database to study major chemical compositions of groundwaters, characterize hydrochemical reactions of groundwaters among aquifers and interpret the environmental implication of hydrochemical features on groundwater in Changhua area. The results indicate that (Ca + Mg)—HCO_3 is the basic type of hydrochemical facies in Changhua area. Na—HCO_3 was formed due to the cation exchange in the downstream part of aquifers. (Ca + Mg)—SO_4 groundwater may be caused by infiltrating high concentration of SO_4^{2-} through soil profile, particularly in the area of Taiwan Sugar Corporation (TSC). Mixing different facies water probably causes a mixed type existing in the distal fan. Comparing ion concentrations and the relation of $Ca^{2+} + Mg^{2+}$ with HCO_3^- and SO_4^{2-} in each aquifer indicate that unexpected high concentrations of $Ca^{2+} + Mg^{2+}$ and SO_4^{2-} are found. Those ions strongly affect hydrochemical reactions in the aquifers. Almost the (Ca + Mg)—SO_4 groundwater exhibits lower $Ca^{2+} + Mg^{2+} / SO_4^{2-}$ ratio due to the high concentration of SO_4^{2-} which may be derived mainly from rainwater and fertilizer. About 1260 kg / ha per year of SO_4^{2-} would infiltrate into groundwater estimated on the basis of SO_4^{2-} concentration in rainwater, the precipitation and the fertilizer used in the farms of TSC in Changhua area. This estimation also shows that at least 55% of the SO_4^{2-} flux was derived from fertilizer. The application of fertilizer probably contributed to the higher $Ca^{2+} + Mg^{2+}$ concentration and $Ca^{2+} + Mg^{2+} / HCO_3^-$ ratio in most groundwaters in aquifer 1.

Key words: Groundwater, Hydrochemical Facies, Fertilizer, Changhua Area.

前　言

濁水溪沖積扇所屬之彰化、雲林兩縣爲本省之主要農業生產區，灌溉用水需求殷切，但因地表水源時空分佈不均，故需以地下水爲輔助水源。自 1975 年起爲發展農業，開始進行地下水之大量開發，1981 年起又因沿海地區養殖業興起，對地下水之抽用更有變本加厲之趨勢。根據水利單位之統計 (台灣省政府水利處，1997a)，地下水源目前已佔彰、雲二縣用水總需求的 27% ~ 39%，其中灌溉用水約 10% ~ 50% 係使用地下水，禽畜、養殖及生活用水則幾乎全以地下水供應，估計工業用水之 90% 亦係來自地下水。唯因缺乏有效之規劃及管理，地層下陷、排水不良、海水倒灌、土地劣化等問題接踵而來。

彰化地區在各項土地類別中 (林務局，1991)，以水田之分佈面積爲最多，佔全縣平地面積之 58.2%，旱田植作約佔 5% 左右，而農作施用之肥料基本以氮、磷、鉀三要素爲主，但大量施肥易造成肥料流失，如氮肥約超過 50%、鉀肥超過 50% 未被植作利用而隨著滲漏水及表土流失 (中興大學，1991)，同時以化肥而言，植作吸收必要營養素後，所留下大量之附屬離子也將隨滲漏水下滲而影響地下水。然而近年來逐步工業化的趨勢，彰化境內所屬的產業大都爲小規模的傳統產業（如紡織、塑膠製品及金屬製品等製造業），污染性高，污染源零散分佈，造成各項環境污染指標均有超出規範的現象，且有逐年惡化的趨勢。彰化境內之河川係以排水系統爲主，分佈於大肚溪與濁水溪間，目前溝圳仍多維持農田灌溉功能。但由於人口集中造成都市化現象及工業發展所排出之市鎮污水、工業廢水及垃圾滲出水等，夾帶大量污染物排入河川導致污染 (彰化縣政府，2002)。

土壤與環境，民國九十三年六月，第七卷，第一期及第二期，第 19 頁至第 40 頁
Soil and Environ., June 2004, Vol. 7, No. 1 & No. 2, p 19-p 40.

水量與水質爲水資源之二個主要指標，水量爲對標的用水所能供給之量，而水質即爲對標的供水所提供的水源品質。在區域性之水文地球化學研究中，Ca^{2+}、Mg^{2+}、Na^{+}、K^{+}、Cl^{-}、SO_4^{2-} 及 HCO_3^{-} 等主要離子因存在量多且分析方法成熟，因此常被用來檢視及區別水體中的主要化學反應機制，進而瞭解此化學反應機制與水文及環境變遷之關係，如探討地表水體之化學組成與地文環境之風化作用間的關係 (Das and Kaur, 2001；Risacher *et al.*, 2002)；地下水之化學組成特徵與含水層基質礦、岩間之關係，進而探討其水化學演化 (彭等，2001； Chapelle, 1983；Jorgensen, 2002)；各含水層間地下水之水力關連 (Capaccioni *et al.*, 2001；Lawrence *et al.*, 1976；Land and Ohlander, 1997)；含水層受海水侵入影響下地下水之水化學演化 (彭等，2000；Gomis-Yagues *et al.*, 2000；Hafe, 1998)；在人類活動影響下，地表水及地下水之化學組成特徵及其環境意涵 (Chen *et al.*, 2002；Ii *et al.*, 1997；Rao, 2001)。

經濟部水資源單位於1989年開始全台地區之地下水觀測站網規劃與建置，並於1992年起積極推動「台灣地區地下水觀測網整體計畫」，以期建立完整可靠之地下水資訊以供管制決策之制定與執行 (經濟部，1996)。1993、1994及1997年陸續在彰化地區共建立共23站水文地質調查站及63口地下水分層水位觀測井 (台灣省政府水利局，1995；台灣省政府水利處，1997b；1998)，各地下水觀測井建立之際，即測定其必要之化學組成並建立地下水背景水質資料，以爲後續研析之依據。由於以往濁水溪沖積扇地區之相關個案研究多集中於南岸之雲林地區，對於北側之彰化地區較爲欠缺相關之地下水研究成果，故彰化地區地下水之水化學現況與背景架構仍有待建立。

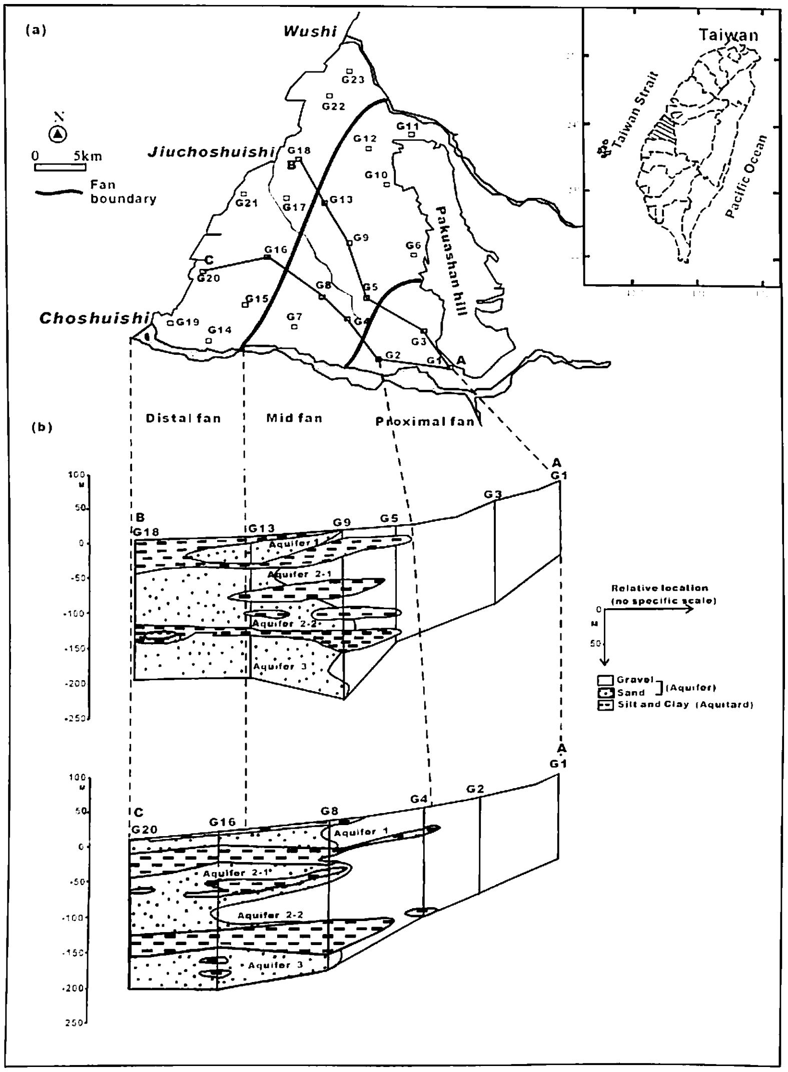
是故，本研究之目的即利用「台灣地區地下水觀測網整體計畫」所建立之背景水質資料，配合研究區之水文地質架構，以瞭解彰化地區區域性地下水化學之空間分佈與水文地質環境之關係，並描述各含水層地下水之化學反應特徵及解釋水化學特徵之環境意涵，提供做爲研究地區水資源規劃、利用與保育之參考。

研究地區及背景概述

一、水文地質背景概述

濁水溪沖積扇爲台灣最大之沖積扇，北起烏溪南岸，南約止於北港溪，東以八卦山及斗六丘陵爲界，西接台灣海峽，流域面積約 2,000 km^2，因本區土地肥沃，耕作集約，故亦爲本省之重要農業地區。彰化地區北以烏溪，南以濁水溪爲界，西臨台灣海峽，東至八卦山脈，是爲濁水溪沖積扇之北翼地區 (圖一)。濁水溪在流出隘口後，河床坡度突然變緩，沉積物於是快速堆積，造成河床淤昇，洪水期時常導致改道和分流，每隔數十年即發生大改道，其頻度相當高，使得粗質地之河道沉積物得以層狀而廣佈於扇狀區域中，構成全區之主要含水層 (Aquifer)。晚第四紀古海岸線位置因全球氣候變遷而常有顯著改變，當海水升高而海岸線向陸側推進，所沉積之質地較細海相沉積層，上覆於先其沉積之陸相河道沉積層，乃形成犬牙交錯之細質地阻水層 (Aquitard) 及粗質地含水層系統 (中央地質調查所，1995)。

濁水溪流域之地質含括第四紀之沖積層、紅土台地和頭嵙山層及第三紀之相關地層。第四紀沖積層主要分佈在二水以下之沖積扇地區，紅土台地分佈在八卦山丘陵南側，而頭嵙山層出現在八卦山丘陵中。土壤層主要爲粘板岩石灰性老沖積



圖一、本研究之 (a) 水井位置分佈及 (b) 含水層剖面圖

Fig. 1. Wells location (a) and aquifer profile (b) of this study

土、粘板岩石灰性新沖積土、砂頁岩和粘板岩混合沖積土及紅壤 (中興大學，1969)。構成濁水溪沖積扇之主要物質爲來自二水以上地區之第三紀地層，此等地層之岩性以板岩、千枚岩、硬頁岩、砂岩、頁岩等爲主 (何，1986)，由於其岩質較軟鬆、節理發達，易受河川之侵蝕作用而於沖積扇地區沉積。此等第三紀岩層之主要礦物組成包括石英、斜長石、鉀雲母、綠泥石和碳酸鹽，其中斜長石以鈉長石爲主，而碳酸鹽類礦物包括碳酸鈣和白雲石 (陳，1998)。

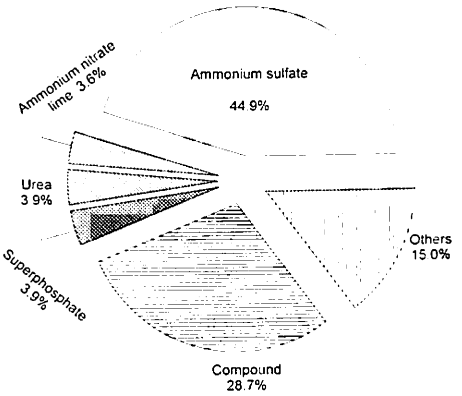
一般而言，所謂含水層之質地爲礫石、粗砂或中砂粒徑，其水力滲透係數 (Hydraulic conductivity) 較高，一般界於 10^{-3} 到 10^{-5} 公尺 / 秒之間，而阻水層乃由細砂粒徑以下之沉積物爲組構，其水力滲透係數約 10^{-6} 到 10^{-7} 公尺 / 秒。因此，依據濁水溪沖積扇水文地質之研析 (中央地質調查所，

1995)，在地表以下 200 公尺深之垂直範圍內之含水層系統，由上而下主要可劃分爲含水層 1、含水層 2-1、含水層 2-2 及含水層 3 (圖一)，各含水層在上游段岩性均屬礫岩，並且合而爲一，缺乏顯著之分隔；愈往下層分層愈明確，粒徑愈細，含水層厚度漸小。以平面分佈而言，在扇頂區各含水層間無明顯之阻水層存在，地表水可直接補注至深層 (圖一)；扇央區有一阻水層上覆於含水層 1，而其下各含水層間亦有明顯之阻水層存在，因此其上之地表水無法直接補注各含水層。扇尾區分佈在扇央區以西至沿海，含水層 1 以上亦有阻水層覆蓋，各含水層間亦如扇央區皆有明顯阻水層存在，唯在其下之沉積物粒徑，以粉砂、泥、及粘土所佔之比例較大。因此，扇頂區之地表水可直接補注至深層地下水，而在扇央及扇尾區域的地表水，因受阻水層的影響而無法直接補注至較深層之地下水，但部份位於扇央及扇尾地區之含水層 1，因未受阻水層之阻隔，地表水應可直接補注至含水層 1。綜合比較各含水層之水文地質特性，以含水層 1 最佳，但在扇尾較無水資源開發價值 (中央地質調查所，1995)。

因此，彰化地區之地下水之補注大致有經由降雨之直接入滲、或經由地表灌溉渠道與田間水入滲，以淺層地下水爲主；另一爲在扇頂區之河道入滲，以補注深層地下水爲主。

二、土地利用型態

根據航測資料顯示 (林務局，1991)，彰化縣之平地實際面積爲 97,2141 公頃，在各項土地類別中以水田之分佈面積爲最多，佔全縣平地面積之 58.2%，其次爲建地佔 13.0%，旱田及河川地再次之，各約佔 5% 左右，魚池 (塭) 面積佔 4.8%；另有台糖公司農場佔 2.9%，台糖農場之土地利用狀況大部份爲旱作物製糖甘蔗。水稻栽植面積以二林鎭爲最多，佔全縣平地稻作面積之 7.95%，溪洲鄉次之；旱作物栽植面積以芳苑鄉爲最多，佔全縣平地旱作物面積之 21.38%，二林鎭居次；果園果樹種類以葡萄、柑桔、柳橙、荔枝、楊桃及番石榴等，分佈面積以二林鎭爲最多，其次爲大村鄉及溪湖鎭，均爲著名之葡萄觀光果園區，芳苑鄉再次之，果樹以柳橙爲主。林木面積以芳苑鄉之面積爲最多，計約 124 公頃，大部份爲沙丘莿竹林或海岸木麻黃林。工業區面積計約 645 公頃，分佈於鹿港、田中、線西、伸港、福興、埤頭及芳苑等鄉鎭。



圖二、台糖公司彰化地區 (溪湖糖廠) 1951 ~ 1990 年相關化學肥料之使用總量

Fig. 2. Total amount of related chemical fertilizers used by Taiwan Sugar Corporation.(Shihu sugar factory) in Changhua area from 1951 to 1990

農作需施用相關肥料，但大量施肥易造成肥料流失，彰化地區並無確切完整之肥料統計資料，較可信的只有台糖公司溪湖糖廠自 1951 至 1990 的進貨統計資料，如果以進貨量代表實際使用量，則這 40 年間，共計施用肥料約 24 萬 7 仟噸之肥料 (圖二) (台灣糖業公司，1951 ~ 1990 年統計

資料輯錄)，其中硫酸銨約 11 萬 1 仟噸、硝酸銨鈣約 9 仟噸、尿素約 1 萬噸、過磷酸鈣約 9 仟噸、複合肥料約 7 萬 1 仟噸、其它約 3 萬 6 仟噸，而彰化地區台糖公司之農場面積只佔全縣耕作面積的二十分之一，因此實際整個彰化地區之肥料施用量要比上述之統計數據大很多。

三、相關地下水水質調查研究

彰化地區相關地下水研究之文獻並不豐富，有關彰化(或濁水溪沖積扇)地區地下水水質之調查，依據謝 (1997) 整理 1989 至 1993 之相關報告，初步評估濁水溪沖積扇地區之水質有以下幾點之特性：較都市化之市鎮，其淺層含水層之氨氮有偏高之趨勢；彰化縣部份地區地下水重金屬濃度含量略高；地下水質較差的區域，其污染性工廠密度亦較高；部分沿海地區之鄉鎮有海水入侵水質惡化的趨勢。根據黃等 (2001) 依據濁水溪沖積扇地區地下水中硫酸鹽濃度之長期監測資料分析表示，彰化地區部分地下水硫酸鹽濃度過高之現象，其原因可能來自人爲活動或是農牧、生活廢水或農業活動所致。

數據處理

經濟部於 1992、1993、1994 及 1996 年在濁水溪沖積扇彰化地區共建置 23 站 63 口之地下水分層觀測井 (圖一)，依前述平面扇頂、扇央和扇尾之地理分佈，以及垂直之含水層 1、含水層 2-1、含水層 2-2 和含水層 3 之剖面劃分，在扇頂區計有 5 口分層觀測井；在扇央區之含水層 1 有 6 口分層觀測井，含水層 2-1 有 5 口分層觀測井，含水層 2-2 有 9 口分層觀測井，含水層 3 有 8 口分層觀測井；在扇尾區計有 30 口分層觀測井，其中含水層 1 有 6 口，含水層 2-1 有 6 口，含水層 2-2 有 10 口，含水層 3 有 8 口，各分區站井之相關描述列於表一。

地下水觀測站網建置當時除進行含水層之地質及水文特性分析外，並委由中興大學環境工程系進行相關水質之測定並建立資料庫 (台灣省政府水利局，1995；台灣省政府水利處，1997b；1998)。本研究即以此水質資料庫爲基礎，擇取 Ca^{2+}、Mg^{2+}、Na^{+}、K^{+}、Cl^{-}、SO_4^{2-}、及HCO_3^{-} 等相關數據，作爲相關水化學特徵分析之依據。水質數據的處理是以 Piper 菱形圖法作爲探討水化學相的分類及演化的依據。Piper 菱形圖的原理是計算各主要陰、陽離子的當量濃度 (equivalent charge concentration) 在水體中所佔的相對百分比，其原理爲將每一口井之Ca^{2+}、Mg^{2+}、Na^{+}、K^{+}、Cl^{-}、SO_4^{2-}、HCO^{3-}及 CO_3^{2-} 離子當量濃度區分爲陰、陽離子二部分之三角圖處理，陰離子部分以 Cl^{-}、SO_4^{2-}、HCO_3^{-} + CO_3^{2-}，而陽離子部分則以 Ca^{2+}、Mg^{2+}、K^{+} + Na^{+} 做爲三端點成分。分別計算個別端點離子濃度在所屬陰或陽離子部分的當量濃度百分比及在三角圖的成分位置，再利用菱形作圖法判斷其所屬之水化學相 (Domenico and Schwartz,1990; Tecsoft Inc., 1985; 曹，1998)。

Piper 菱形圖法適用於處理大量水質資料及分類，以了解區域性水化學特徵的分布與環境及水文地質間之關係，本研究亦利用上述各井地下水主要陰 (Cl^{-}、SO_4^{2-}、HCO_3^{-} 及 CO_3^{2-})、陽離子 (Ca^{2+}、Mg^{2+}、Na^{+}、K^{+}) 在所屬陰或陽離子部分的當量濃度百分比來加以細分水化學相。如果個別離子當量濃度百分比在所屬陰或陽離子部分超過 50%，則單獨列出該離子，例如 Ca－HCO_3 之水化學相，以陽離子而言，表示 Ca^{2+} 在全部陽離子中所佔的離子當量濃度百分比超過 50%。如果沒有單一離子之離子當量濃度百分比超過 50%，則選擇超過

30% 的離子，如 (Ca, Mg)—HCO_3 即表示 Ca^{2+}、Mg^{2+} 二個別離子其離子當量濃度百分比小於 50% 而大於 30%；但在 Piper 菱形圖上並不能區分如 Ca—HCO_3、Mg—HCO_3 及 (Ca, Mg)—HCO_3 間之差異，而統以 (Ca+Mg)—HCO_3 表之。陰離子部分之表示亦如陽離子。

同時，為瞭解在地下水環境之水一岩反應中相關礦物之溶解或沉澱的傾向，作為判斷相關水化學反應的依據 (Freeze and Cherry, 1979)，本研究計算相關礦物的飽和指數 (saturation index，SI)，SI 之定義為：SI = log (IAP / Ksp)，其中 IAP 為水一岩反應中之相關離子之活度乘積 (ion activity product)，Ksp 為相關礦物之溶解度積 (solubility product)。若 SI = 0，表示基質礦物與地下水溶液間達成化學反應平衡；SI < 0 表示為未飽和狀態，基質礦物則有溶解之趨勢；SI > 0 表示為過飽和狀態，則基質礦物則有沉澱之趨勢。因考慮 SI 値之計算並未含括水體溶液中其它之次要或微量離子的活度，因此一般以 SI 値 ± 0.2 代表其可能產生之誤差 (彭等，2001；Appelo and Postma, 1996)。

結果與討論

一、區域性水化學相之分佈特徵

本研究扇頂區計有 3 站 5 口分層水位觀測井 (圖三(a))，除柑園觀一 (G2-1) 為 Mg—HCO_3 型外，其餘觀測井大多為 Ca—HCO_3 型之水化學相 (表一及圖三(a))。屬含水層 1 之站井計有 12 站 12 口分層水位觀測井 (圖三(a))，在扇央區除國聖站 (G11-1) 為 Mg—SO_4 型外，其它觀測井地下水皆為 (Ca, Mg)—HCO_3 型之水化學相，以 Mg—HCO_3 型為主；在扇尾區除文昌站 (G17-1) 為 Ca—SO_4 型，線西站 (G22-1) 為 (Mg, Na)—HCO_3 型、香田站 (G15-1) 為 (Ca, Mg)—(SO_4, HCO_3) 型外，其它觀測井地下水主要為 (Ca, Mg)—HCO_3 型 (表一及圖三(a))。香田站 (G15-1) 在陰、陽離子相對濃度方面，並無表現出單一離子較為顯著之水化學相，線西站 (G22-1) 之水化學相相對於 (Ca, Mg)—HCO_3 型而言，富含相對較多之 Na^+。以地理分佈而言 (圖二(a))，屬 (Ca, Mg)—SO_4 型水化學相之國聖站 (G11-1) 和文昌站 (G17-1) 二者間並無空間相關性；香田站 (G15-1) 及線西站 (G22-1) 二站位於扇尾地區。根據本研究區地下水之 ^{14}C 濃度數據顯示(台灣省政府水利局，1995；台灣省政府水利處，1997b；1998)，扇頂區及含水層 1 地下水之 ^{14}C 濃度均顯示為大於 50 PMC (percent modern carbon)。

屬含水層 2-1之站井計有 11 站 11 口分層水位觀測井 (圖三(b))，在扇央區除溪洲站 (G4-2) 為 Ca—SO_4 型、花壇站 (G10-2) 為 (Ca, Na)—HCO_3 型外，其它觀測井地下水主要以 Ca—HCO_3型之水化學相出現；在扇尾區除線西站(G22-3) 的水化學相為 Na—HCO_3 型、芳苑站 (G20-1) 為 Ca—SO_4 型、西港站 (G19-4)為 (Ca, Na, Mg)—HCO_3 型外，其餘觀測井地下水主要為 Ca—HCO_3 型之水化學相 (表一及圖三(b))。以地理分佈而言 (圖三(b))，屬 Ca—SO_4 型水化學相之溪洲站 (G4-2) 和芳苑站 (G20-1) 二者在空間上亦無相關性；屬 Na—HCO_3 型之地下水主要分佈在扇尾區之西北側端，位處地下水流之下游地帶，根據地下水之 ^{14}C 濃度數據顯示 (台灣省政府水利局，1995；台灣省政府水利處，1997b；1998)，Na—HCO_3 型地下水位處為含水層 2-1 最老的區域 (圖三(b))，其 ^{14}C 濃度約為 25 PMC 左右。

屬含水層 2-2 之站井計有 17 站 19 口分層水位觀測井 (圖三(c))，在扇央區除溪洲站 (G4-3) 為 Ca—SO_4 型、竹塘站 (G7-2) 為

表一、本研究地下水之區域、站井資料及水化學特徵*

Table 1. Region, wells detail and chemical characteristics of groundwater in this study*

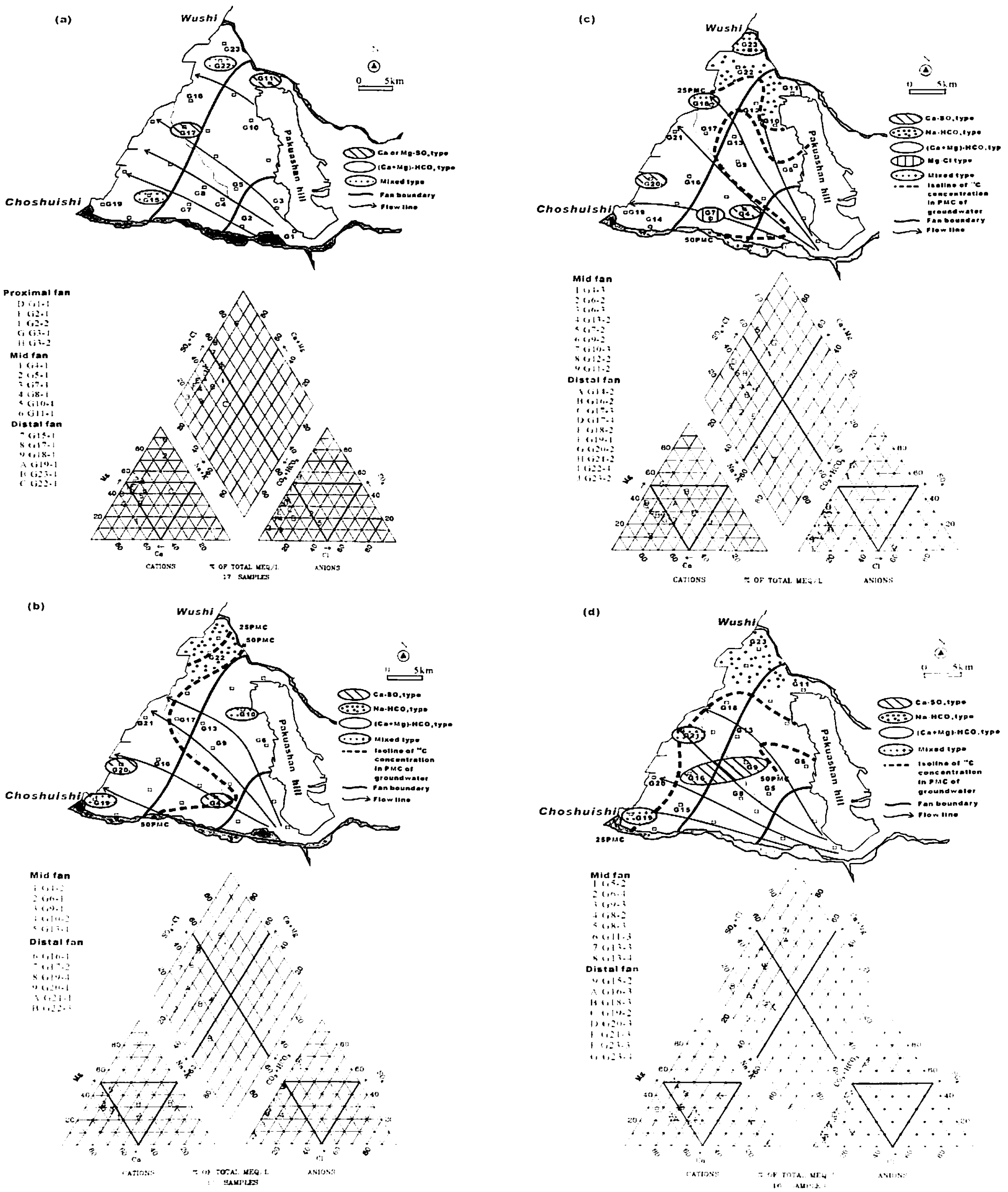
Region	Well Station	well index	Screen Depth (m)	pH	Hydrochemical Facies	SI_c	SI_d	SI_g	Fan Area
Proximal fan	Erhshui(1), 二水(1)	G1-1	144	7.3	Ca-HCO$_3$	-0.1	-0.5	-1.6	Proximal
	Gangyuan(1), 柑園(1)	G2-1	38	7.1	Mg-HCO$_3$	-0.3	-0.8	-1.6	Proximal
	Gangyuan(2), 柑園(2)	G2-2	108	7.3	(Ca,Mg)-HCO$_3$	-0.2	-0.6	-2.0	Proximal
	Tianchung(1), 田中(1)	G3-1	140	7.0	Ca-HCO$_3$	-0.1	-0.7	-1.2	Proximal
	Tianchung(2), 田中(2)	G3-2	266	7.3	Ca-HCO$_3$	0.1	-0.1	-1.3	Proximal
Aquifer 1	Xizhou(1), 溪洲(1)	G4-1	30	7.2	Ca-HCO$_3$	0.3	-0.1	-0.8	Mid
	Tianwei(1), 田尾(1)	G5-1	36	7.1	Mg-HCO$_3$	-0.4	-0.2	-1.8	Mid
	Zhutang(1), 竹塘(1)	G7-1	35	6.9	Mg-HCO$_3$	-0.3	-0.7	-2.0	Mid
	Hexing(1), 合興(1)	G8-1	24	7.1	Mg-HCO$_3$	0.3	0.5	-1.3	Mid
	Huatan(1), 花壇(1)	G10-1	23	6.9	(Ca,Mg)-HCO$_3$	-0.3	-0.9	-1.5	Mid
	Guosheng(1), 國聖(1)	G11-1	35	6.2	Mg-SO$_4$	-2.8	-4.2	-1.9	Mid
	Xiangtian(1), 香田(1)	G15-1	39	7.3	(Ca,Mg)-(HCO$_3$,SO$_4$)	0.4	0.7	-0.7	Distal
	Wenchang(1), 文昌(1)	G17-1	23	7.6	Ca-SO$_4$	0.8	1.2	-0.5	Distal
	Luojin(1), 洛津(1)	G18-1	37	7.4	(Ca,Mg)-HCO$_3$	0.2	0.2	-2.0	Distal
	Xigang(1), 西港(1)	G19-1	64	7.6	Mg-HCO$_3$	0.4	0.7	-1.4	Distal
	Xianxi(1), 線西(1)	G22-1	31	7.6	(Mg, Na)-HCO$_3$	0.0	-0.4	-1.4	Distal
	Quanxing(1), 全興(1)	G23-1	20	7.0	(Ca,Mg)-HCO$_3$	0.1	0.3	-1.7	Distal
Aquifer 2-1	Xizhou(2), 溪洲(2)	G4-2	66	7.3	Ca-SO$_4$	0.2	-0.1	-0.7	Mid
	Yuanlin(1), 員林(1)	G6-1	72	6.7	Ca-HCO$_3$	-0.7	-2.4	-2.5	Mid
	Xihu(1), 溪湖(1)	G9-1	72	7.3	Ca-HCO$_3$	0.2	-0.1	-1.1	Mid
	Huatan(2), 花壇(2)	G10-2	71	6.9	(Ca,Na)-HCO$_3$	-0.6	-1.6	-1.8	Mid
	Haoxiu(1), 好修(1)	G13-1	69	7.1	(Ca,Mg)-HCO$_3$	-0.2	-0.6	-1.1	Mid
	Zhaojin(1), 趙甲(1)	G16-1	86	7.6	Ca-HCO$_3$	0.3	0.1	-1.4	Distal
	Wenchang(2), 文昌(2)	G17-2	66	7.5	Ca-HCO$_3$	0.3	0.3	-1.4	Distal
	Xigang(4), 西港(4)	G19-4	112	7.1	(Ca,Na,Mg)-HCO$_3$	-0.4	-1.0	-1.8	Distal
	Fangyuan(1), 芳苑(1)	G20-1	73	7.2	Ca-SO$_4$	-0.2	-0.9	-0.9	Distal
	Hanbao(1), 漢寶(1)	G21-1	74	7.4	Ca-HCO$_3$	0.2	-0.1	-1.5	Distal
	Xianxi(3), 線西(3)	G22-3	120	7.6	Na-HCO$_3$	-0.2	-0.3	-2.5	Distal
Aquifer 2-2	Xizhou(3), 溪洲(3)	G4-3	140	7.6	Ca-SO$_4$	0.4	0.4	-0.9	Mid
	Yuanlin(2), 員林(2)	G6-2	124	7.0	(Ca,Mg)-HCO$_3$	-0.7	-1.9	-2.4	Mid
	Yuanlin(3), 員林(3)	G6-3	143	7.6	Ca-HCO$_3$	0.2	-0.7	-2.2	Mid
	Zhutang(2), 竹塘(2)	G7-2	131	7.2	Mg-Cl	-0.2	-0.5	-2.3	Mid
	Xihu(2), 溪湖(2)	G9-2	106	7.4	Ca-HCO$_3$	0.3	0.1	-1.4	Mid
	Huatan(3), 花壇(3)	G10-3	136	6.9	Na-HCO$_3$	-1.9	-4.4	-3.4	Mid
	Guosheng(2), 國聖(2)	G11-2	130	7.0	Na-HCO$_3$	-0.8	-1.8	-2.6	Mid
	Dongfang(2), 東芳(2)	G12-2	180	7.1	(Mg ,Ca)-HCO$_3$	-0.4	-0.9	-2.0	Mid
	Haoxin(2), 好修(2)	G13-2	126	6.9	Ca -HCO$_3$	-0.2	-1.0	-1.5	Mid

	Tanqian(2), 潭墘(2)	G14-2	123	6.3	$(Ca,Mg)-HCO_3$	-0.9	-2.1	-1.3	Distal
	Zhaojia(2), 趙甲(2)	G16-2	121	7.5	$Ca-HCO_3$	0.2	-0.1	-1.4	Distal
	Wenchang(3), 文昌(3)	G17-3	126	7.9	$Ca-HCO_3$	0.8	1.2	-1.4	Distal
	Wenchang(4), 文昌(4)	G17-4	210	7.5	$Ca-HCO_3$	0.4	0.3	-1.4	Distal
	Luojin(2), 洛津(2)	G18-2	126	7.4	$(Ca,Na)-HCO_3$	0.0	-0.3	-1.8	Distal
	Xigang(1), 西港(1)	G19-1	154	7.3	$Ca-HCO_3$	0.0	-0.3	-2.3	Distal
	Fangyuan(2), 芳苑(2)	G20-2	116	7.4	$Ca-SO_4$	0.0	-0.5	-1.0	Distal
	Hanbao(2), 漢寶(2)	G21-2	118	7.7	$Ca-HCO_3$	0.4	0.2	-1.5	Distal
	Xianxi(4), 線西(4)	G22-4	200	7.3	$Na-HCO_3$	-1.1	-2.0	-3.2	Distal
	Quanxing(2), 全興(2)	G23-2	126	7.3	$(Na, Mg)-(HCO_3-Cl)$	-0.7	-1.1	-2.4	Distal
Aquifer 3	Tianwei(2), 田尾(2)	G5-2	243	7.1	$Ca-HCO_3$	-0.1	-0.4	-1.5	Mid
	Yuanlin(4), 員林(4)	G6-4	204	7.3	$(Ca,Mg)-HCO_3$	-0.5	-1.4	-2.8	Mid
	Hexing(2), 合興(2)	G8-2	233	7.3	$(Mg, Ca)-HCO_3$	0.0	-0.1	-1.2	Mid
	Hexing(3), 合興(3)	G8-3	282	7.2	$(Ca,Mg)-HCO_3$	-0.0	-0.5	-1.2	Mid
	Xihu(3), 溪湖(3)	G9-3	230	7.6	$Ca-SO_4$	0.3	-0.0	-0.8	Mid
	Guosheng(3), 國聖(3)	G11-3	200	7.8	$Na-HCO_3$	-0.7	-1.9	-4.2	Mid
	Haoxiu(3), 好修(3)	G13-3	210	6.9	$Ca-HCO_3$	-0.5	-1.5	-1.7	Mid
	Haoxiu(4), 好修(4)	G13-4	284	7.6	$Ca-HCO_3$	0.3	0.1	-2.2	Mid
	Xiangtian(2), 香田(2)	G15-2	218	7.2	$(Mg, Ca)-HCO_3$	-0.2	-0.6	-1.5	Distal
	Zhaojia(3), 趙甲(3)	G16-3	204	7.6	$Ca-SO_4$	0.2	-0.3	-1.0	Distal
	Luojin(3), 洛津(3)	G18-3	204	7.6	$(Ca,Mg)-HCO_3$	0.1	-0.3	-2.1	Distal
	Xigang(2), 西港(2)	G19-2	207	7.4	$(Ca,Na)-HCO_3$	0.0	-0.3	-1.9	Distal
	Fangyuan(3), 芳苑(3)	G20-3	211	7.5	$Ca-HCO_3$	0.2	-0.3	-1.6	Distal
	Hanbao(3), 漢寶(3)	G21-3	203	7.5	$(Ca,Na)-HCO_3$	0.1	-0.3	-1.7	Distal
	Quanxing(3), 全興(3)	G23-3	198	7.2	$Na-HCO_3$	-1.0	-1.8	-2.7	Distal
	Quanxing(4), 全興(4)	G23-4	258	7.4	$Na-HCO_3$	-0.4	-0.7	-2.4	Distal

* data from TPGWCB(台灣省政府水利局) (1995; 1997b; 1998)

$Mg-Cl$ 型、花壇站 (G10-3) 及國聖站 (G11-2) 為 $Na-HCO_3$ 型外，其它觀測井地下水主要以 Ca^{2+} 為主的 $Ca-HCO_3$ 型之水化學相出現；在扇尾區除線西站 (G22-4) 的水化學相為 $Na-HCO_3$ 型、芳苑站 (G20-2) 為 $Ca-SO_4$ 型、洛津站 (G18-2) 為 $(Na, Ca)-HCO_3$、全興站 (G23-2) 為 $(Na, Mg)-(HCO_3, Cl)$ 外，其餘觀測井地下水主要為 $Ca-HCO_3$ 型之水化學相 (表一及圖三(c))。以地理分佈而言 (圖三(c))，屬 $Na-HCO_3$ 型之地下水主要分佈在本研究區之北端，根據地下水之 ^{14}C 濃度數據顯示 (台灣省政府水利局，1995；台灣省政府水利處，1997b；1998)，本型態地下水為含水層 2-2 賦存年代最為久遠的區域 (圖三(c))，其 ^{14}C 濃度小於 25 PMC。屬 $Ca-SO_4$ 型水化學相之溪洲站 (G4-3) 和芳苑站 (G20-2) 二者在空間上雖無相關性，但在地理位置分佈上與含水層 2-1 相同。全興站 (G23-2) 和洛津站 (G18-2) 位於扇尾地區，二者之水化學相相對於 $(Ca, Mg)-HCO_3$ 型而言，富含相對較多之 Na^+ 或 Cl^-。

屬含水層 3 之站井計有 13 站 16 口分層水位觀測井 (圖三(d))，在扇央區溪湖站 (G9-3) 為 $Ca-SO_4$ 型、國聖站 (G11-3) 為 $Na-HCO_3$ 型，其它觀測井皆為 $(Ca, Mg)-$



圖三、各分區地下水之 Piper 圖及水化學相之地理分佈。
(a) 扇頂區及含水層 1 (b) 含水層 2-1 (c) 含水層 2-2 (d) 含水層 3

Fig. 3. The Piper diagrams and distribution of the hydrochemical facies of groundwaters in each region. (a) proximal fan and aquifer 1 (b) aquifer 2-1 (c) aquifer 2-2 (d) aquifer 3

HCO_3 型；在扇尾區除趙甲站 (G16-3) 的水化學相爲 $Ca-SO_4$ 型、西港站 (G19-2) 及漢寶站 (G21-3) 爲 (Ca, Na)$-HCO_3$ 型、全興站二不同深度之地下水 (G23-3及G23-4) 均爲 $Na-HCO_3$ 型外，其餘觀測井地下水主要爲以 Ca^{2+} 爲主的 $Ca-HCO_3$ 型之水化學相 (表一及圖三(d))。以地理分佈而言 (圖三(d))，屬 $Ca-SO_4$ 型水化學相之溪湖站 (G9-3) 和趙甲站 (G16-3) 二者在空間上爲最相鄰之二站井，分佈在舊濁水溪中游地帶。屬 $Na-HCO_3$ 型之地下水，亦如含水層 2 一般，主要分佈在本研究區之北端 (圖三(d))，根據地下水之 ^{14}C 濃度數據顯示 (台灣省政府水利局，1995；台灣省政府水利處，1997b；1998)，本型態地下水之 ^{14}C 濃度小於 25 PMC。西港站 (G19-4) 及漢寶站 (G21-3) 位於扇尾地區，二者之水化學相相對於 (Ca, Mg)$-HCO_3$ 型而言，富含相對較多之 Na^+。

歸納上述整理，本研究區地下水之水化學相大致可分爲：(Ca, Mg)$-HCO_3$ 型、(Ca, Mg)$-SO_4$ 型、$Na-HCO_3$ 型、以及相對於 (Ca, Mg)$-HCO_3$ 型而言，富含相對較多之 Na^+ 或 Cl^- 之混合型等四種水化學相，分別約佔 57%、13%、11% 及 9%。上述各含水層之各類水化學相在空間之分佈特徵 (圖三(a) ~ (d))，整體而言以 (Ca, Mg)$-HCO_3$ 型之水化學相爲基本架構，而 $Na-HCO_3$ 型態之地下水主要分佈在地下水之下游地帶，具較低 ^{14}C 濃度之特徵，顯示其賦存之年代較爲久遠。Ca (或Mg)$-SO_4$ 型地下水之分佈較無平面規律之分佈，而可能與特殊之地點有關，如在溪洲 (G4) 和芳苑 (G20) 二站似有垂向之 $Ca-SO_4$ 型態分佈。至於混合型之水化學相的地下水，則主要出現在相關含水層之扇尾地區。與宜蘭地區之 $Ca-HCO_3$ 型、$Na-HCO_3$ 型及$Na-Cl$ 型 (彭等，2001)，及屏東地區 $Ca-HCO_3$ 型、$Ca-Cl$ 型及 $Na-Cl$ 型 (彭等，2000) 之主要水化學相比較，顯示之主要差異在本研究區並未出現如 $Na-Cl$ 及 $Ca-Cl$ 型之地下水，此指示本研究區地下水並未有遭受明顯海水污染的現象 (Appelo and Postma, 1996；Gomis-Yagues *et al.*, 2000；Hafe, 1998)。

一般而言，在自然之水文環境中，河水、新入滲之地下水或淺層地下水多屬 $Ca-HCO_3$ 或 (Ca, Mg)$-HCO_3$ 型態之水質。$Na-HCO_3$ 型之水質相對於 $Ca-HCO_3$ 型之地下水，有相對較高之 Na^+ 含量，而造成 $Na-HCO_3$ 水化學相之主要原因爲原水體中之 Ca^{2+} 或 Mg^{2+} 因賦存時間較久，經陽離子交換作用置換含水層基質上之 Na^+ 所致 (Banks *et al.*, 1998; Chapelle and Knobel, 1983 ;Hendry and Schwartz, 1990)。此類水化學相一般較多出現在淡水性之受壓地下水賦存年代較爲久遠之地下水。由圖三 (a) ~ (d) 顯示，本研究 $Ca-HCO_3$ 及 $Na-HCO_3$ 二型態之地下水之地理分佈符合一般地下水水文環境之分佈，也就是淺層或位處地下水中、上游地區之地下水以$Ca-HCO_3$ 之水化學相爲主，而受壓地下水深度愈深、賦存年代愈久遠、且愈接近地下水下游之地區，愈易出現 $Na-HCO_3$ 之水化學相。基本上 (Ca, Mg)$-SO_4$ 型之水化學相可能與硫酸鹽之溶解作用有關， 但由濁水溪沖積扇之沖基層以板岩、千枚岩、硬頁岩、砂岩、頁岩等爲主 (何，1986)、而主要礦物組成包括石英、斜長石、鉀雲母、綠泥石和碳酸鹽 (陳，1998) 之岩礦特性，以及過去本研究區沉積環境之地史資料顯示 (中央地質調查所，1995)，本研究區似不可能顯著存在如硫酸鹽等高溫少雨型態之蒸發鹽類岩礦，同時上述 (Ca, Mg)$-SO_4$ 型態地下水之地理分佈較無平面規律之分佈，而特定出現在部分地區且有垂向之分佈特徵，因

此，推測本研究區 (Ca, Mg) —SO_4 型態之地下水，可能有除自然界之硫酸鹽溶解作用外的其他因素造成。

至於主要出現在扇尾地區，相對於本研究區之背景水化學相 (Ca, Mg)—HCO_3 型而言，富含相對較多之 Na^+ 或 Cl^- 之水化學相 (圖三(a) ~ (d))，如 (Ca, Mg, Na)—HCO_3、(Na, Mg)—(HCO_3, Cl) 與 (Ca, Mg)—(HCO_3, SO_4) 型等，可能爲混合機制造成之水化學相，如 (Ca, Mg, Na)—HCO_3 型爲 Na—HCO_3 與 (Ca, Mg)—HCO_3 二型態水體的混合，其代表之可能意義爲中、下游間或淺、深層間地下水體的混合作用；(Na, Mg)—(HCO_3, Cl) 爲原 (Ca, Mg)—HCO_3 型之水體混染 Na—Cl 型水體造成，代表可能有不顯著之海水混染；而 (Ca, Mg)—(HCO_3, SO_4) 型可解釋爲 (Ca, Mg)—HCO_3 與 (Ca, Mg)—SO_4 型態之水體互相混染造成。

二、各含水層地下水之離子特徵

上述本研究地下水之水化學相整體而言以 (Ca, Mg)—HCO_3 型之水化學相爲基本架構，而愈在下游地區且其賦存之年代較爲久遠之地區，表現出 Na—HCO_3 型態之特徵。混合作用顯著之混合型水化學相的地下水，則主要出現在相關含水層之扇尾地區；而 (Ca, Mg)—SO_4 型地下水在各含水層中較無規律之分佈。因此，在本研究區之地下水主要的水化學反應有碳酸鹽及硫酸鹽的溶解作用及在下游地區另出現陽離子交換作用。

基本上，自然水文環境之 Ca—HCO_3 或 (Ca, Mg)—HCO_3 型態之水化學相，主要爲碳酸鹽包括如碳酸鈣、白雲石的溶解作用造成(Banks *et al.*, 1998; Hendry and Schwartz, 1990)，其化學反應式如下(Stumn and Morgan, 1981)：

$$CaCO_3 + CO_2 + H_2O \rightarrow Ca^{2+} + 2HCO_3^- \quad \cdots(1)$$

或(和)

$$CaMg(CO_3)_2 + 2CO_2 + 2H_2O \rightarrow Ca^{2+} + Mg^{2+} + 4HCO_3^- \quad \cdots(2)$$

造成 Na—HCO_3 水化學相之主要原因爲陽離子交換作用下之結果 (Banks et al., 1998; Chapelle and Knobel, 1983; Hendry and Schwartz, 1990)，其化學反應式如下(Stumn and Morgan, 1981)，式中X爲基質表面吸附位址：

$$Ca^{2+} + 2Na - X \rightarrow 2Na^+ + Ca - X_2 \quad \cdots(3)$$

或

$$Mg^{2+} + 2Na - X \rightarrow 2Na^+ + Mg - X_2 \quad \cdots(4)$$

爲原水體中之 Ca^{2+} 或 Mg^{2+} 因賦存時間較久，經陽離子交換作用置換含水層基質上之Na^+所致。(Ca, Mg)—SO_4 型之水化學相如果是由硫酸鹽之溶解作用造成的話，以石膏爲例，其反應式如下所示(Stumn and Morgan, 1981)：

$$CaSO_4 + 2H_2O \rightarrow Ca^{2+}\ SO_4^{2-} + 2H_2O \quad \cdots(5)$$

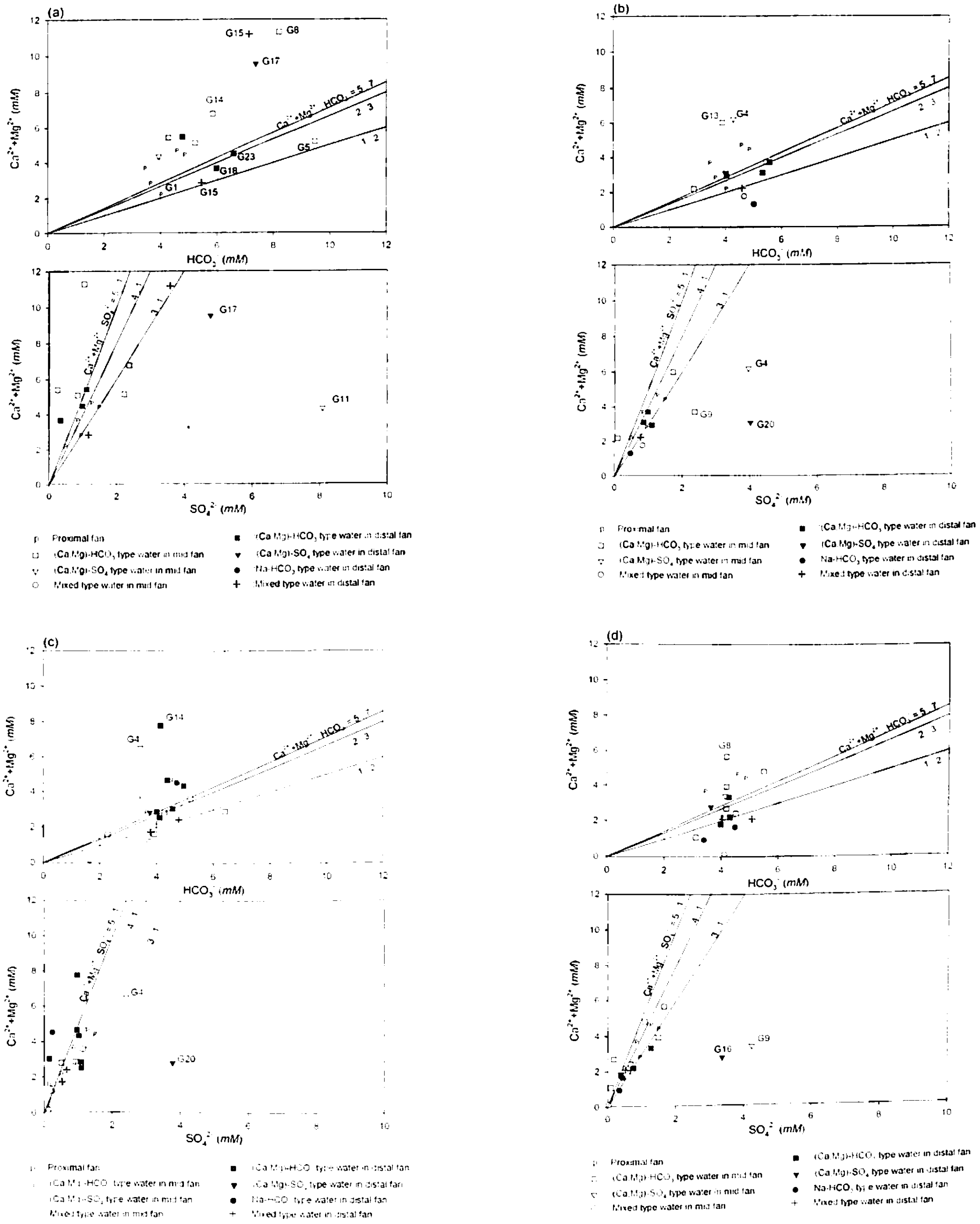
因含水層中之水-岩反應涉及多種礦物之共同作用，而難以一最終反應式說明。本文下述之多種礦物的共同反應，並不列出共同作用反應式，而是假設個別礦物相關之反應作用是在平衡狀態且互不干擾的情況下進行化學反應，以探討產物項中相關離子之濃度比。前述碳酸鹽及硫酸鹽之溶解作用相關之溶解反應可以 (1)、(2)及 (5) 式共表之：

$$CaCO_3 + CO_2 + H_2O \rightarrow Ca^{2+} + 2HCO_3^- \quad \cdots(1)$$

$$CaMg(CO_3)_2 + 2CO_2 + 2H_2O \rightarrow Ca^{2+} + Mg^{2+} + 4HCO_3^- \quad \cdots(2)$$

$$CaSO_4 + 2H_2O \rightarrow Ca^{2+}\ SO_4^{2-} + 2H_2O \quad \cdots(5)$$

在此情況下，產物項中之 Ca^{2+} + Mg^{2+} 與 HCO_3^- 之莫耳濃度比爲 2：3，而 Ca^{2+} + Mg^{2+} 與 SO_4^{2-} 之莫耳濃度比爲 4：1 (圖四(a) ~ (d))。



圖四、各分區地下水中 $Ca^{2+} + Mg^{2+}$ 與 HCO_3^-，及 $Ca^{2+} + Mg^{2+}$ 與 SO_4^{2-} 間之濃度關係 (a) 扇頂區及含水層 1 (b) 含水層 2-1 (c) 含水層 2-2 (d) 含水層 3

Fig. 4. Relationship between $Ca^{2+} + Mg^{2+}$ vs. HCO_3^- and $Ca^{2+} + Mg^{2+}$ vs. SO_4^{2-} in each groundwater region. (a) proximal fan and aquifer 1 (b) aquifer 2-1 (c) aquifer 2-2 (d) aquifer 3

在以上述之碳酸鹽及硫酸鹽溶解作用爲基本水化學反應機制下，分別考慮部分下游地區之地下水發生顯著之陽離子交換作用 (以 (3) 式代表)，以及彰化地區部分土壤層之酸鹼度以弱鹼性爲主的二種情況。在陽離子交換作用影響下，此碳酸鹽、硫酸鹽溶解作用以及陽離子交換共同反應作用之結果，產物項中之 Ca^{2+} + Mg^{2+}與 HCO_3^- 之莫耳濃度比爲 1：2，而 Ca^{2+} + Mg^{2+} 與 SO_4^{2-} 之莫耳濃度比爲 3：1 (圖四(a) ~ (d))。在部分鹼性土壤層地區，碳酸鹽除進行與 H_2CO_3 的溶解反應外，可能還有下述之溶解反應 (Plummer *et al.*, 1978)：

$$CaCO_3 + H_2O \rightarrow Ca^{2+} + HCO_3^- + OH^- \quad \cdots(6)$$

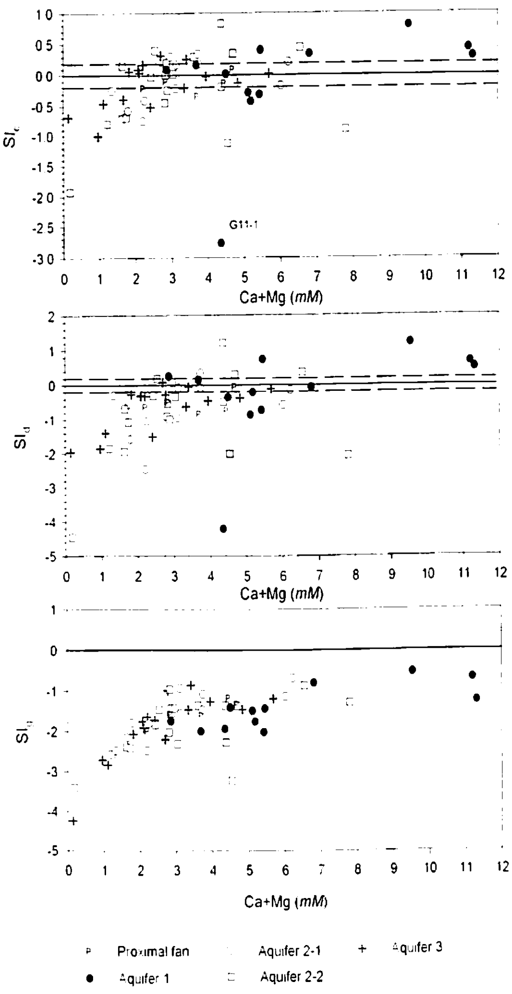
在此情況下，產物項中之 Ca^{2+} + Mg^{2+} 與 HCO_3^- 之莫耳濃度比爲 5：7，而Ca^{2+} + Mg^{2+} 與 SO_4^{2-} 之莫耳濃度比爲 5：1 (圖四(a) ~ (d))。

以扇頂區及含水層 1 之地下水而言，除扇頂區之 G1 及含水層 1 之 G5、G15、G18、G23 站井外，大部分地下水之中 Ca^{2+} + Mg^{2+} 與 HCO_3^- 之莫耳濃度關係不在上述之 1：2 及 5：7 關係間分佈，而顯示出 Ca^{2+} + Mg^{2+} / HCO_3^- 比値過高的情況 (圖四(a))；在 Ca^{2+} + Mg^{2+} 與 SO_4^{2-} 之莫耳濃度關係而言 (圖四(a))，(Ca, Mg)—SO_4 型之地下水如含水層 1 之 G11 與 G17，顯示出 Ca^{2+}+ Mg^{2+} / SO_4^{2-} 比値過低的情況。在含水層 2-1 中之地下水與扇頂區比較，除 G4 與 G13 站井之地下水有較高、及位於扇尾區之 Na—HCO_3 型之地下水有較低之 Ca^{2+} + Mg^{2+} / HCO_3^- 比値外 (圖四(b))，其餘含水層 2-1 地下水之 Ca^{2+} + Mg^{2+} 與 HCO_3^- 之莫耳濃度關係沿 1：2 及 5：7 關係間分佈；在 Ca^{2+} + Mg^{2+} 與 SO_4^{2-} 之莫耳濃度關係方面 (圖四(b))，除 G9 與 (Ca, Mg)—SO_4 型之 G4 與 G20 站井的地下水顯示出較低之 Ca^{2+} + Mg^{2+} / SO_4^{2-} 比値外，其餘站井地下水之 Ca^{2+} + Mg^{2+} 與 SO_4^{2-} 之莫耳濃度關係均沿 5：1 及 3：1 關係間分佈。

含水層 2-2 地下水之 Ca^{2+} + Mg^{2+} 分別與 HCO_3^- 及 SO_4^{2-} 之分佈關係和含水層 1 相似 (圖四(c))，部分扇尾地區之地下水有較高之 Ca^{2+} + Mg^{2+} / HCO_3^- 比値外，其餘站井地下水之 Ca^{2+} + Mg^{2+} 與 HCO_3^- 之莫耳濃度關係沿 1：2 及 5：7 關係間分佈，而位於扇央區 Na—HCO_3 型之地下水似有較低之 Ca^{2+} + Mg^{2+} / HCO_3^- 比値；與扇頂區之地下水比較，G4 與 G14 站井之地下水顯示有較高之 Ca^{2+} + Mg^{2+} / HCO_3^- 比値。在 Ca^{2+} + Mg^{2+} 與 SO_4^{2-} 之莫耳濃度關係而言 (圖四(c))，除 G20 站井之 (Ca, Mg)—SO_4 型地下水顯示出較低之 Ca^{2+} + Mg^{2+} / SO_4^{2-} 比値，以及部分扇尾地區如 G14、G22 之地下水有較高之 Ca^{2+} + Mg^{2+} / SO_4^{2-} 比値外，其餘站井地下水之 Ca^{2+} + Mg^{2+} 與 SO_4^{2-} 之莫耳濃度關係沿 5：1 及 3：1 關係間分佈。

在含水層 3 中，除部分扇央區之 (Ca, Mg)—HCO_3 型之地下水有較高、及位於扇央、扇尾區之 Na—HCO_3 型之地下水有較低之 Ca^{2+} + Mg^{2+} / HCO_3^- 比値外 (圖四(d))，其餘站井地下水之 Ca^{2+} + Mg^{2+} 與 HCO_3^- 之莫耳濃度關係沿 1：2 及 5：7 關係間分佈；與扇頂區之地下水比較，G8 站井之地下水顯示有較高之 Ca^{2+} + Mg^{2+} / HCO_3^- 比値。在 Ca^{2+} + Mg^{2+} 與 SO_4^{2-} 之莫耳濃度關係而言 (圖四(d))，除 G9 及 G16 站井之 (Ca, Mg)—SO_4 型地下水顯示出較低之 Ca^{2+} + Mg^{2+} / SO_4^{2-} 比値外，其餘站井地下水之 Ca^{2+} + Mg^{2+} 與 HCO_3^- 之莫耳濃度關係沿 5：1 及 3：1 關係間分佈。

由上述各含水層地下水之 Ca^{2+} + Mg^{2+} 與 HCO_3^- 之濃度關係與在相關水化學反應下產物之平衡係數比較顯示 (圖四(a) ~ (d))，本研究約有 1 / 3 之地下水顯示 Ca^{2+} + Mg^{2+} / HCO_3^- 比値過高的現象，其地理分佈



圖五、各分區地下水之$CaCO_3$、$CaMg(CO_3)_2$及 $CaSO_4$的溶解飽和濃度指數。正數代表過飽和，負數代表未飽和；0 ± 0.2 內的部分可視水樣與礦物達成溶解平衡

Fig. 5. The SI for $CaCO_3$、$CaMg(CO_3)_2$ and $CaSO_4$ of groundwater in each region. Dissolution of minerals should occur if the SI is positive. The water is undersaturated when SI is negative. The SI indices within ± 0.2 of zero should be considered as zero (100% saturation)

幾乎涵蓋整個彰化地區，但以含水層 1 最爲顯著。根據各含水層相關礦物之飽和指數顯示 (表一及圖五)，以 SI_c 而言，扇頂區、含水層 1 及含水層 2-1 之地下水除 G11-1 外，大多呈現飽和平衡或過飽和現象，而含水層 2-2 及含水層約有 2/3 之地下水亦表現出相同之情況；以 SI_d 而言，扇頂區之地下水接近飽和平衡，含水層 1 及含水層 2-1 之地下水除 G11-1 站井外，大多呈現飽和平衡或過飽和現象，而越往深層，地下水呈現不飽和的現象就越明顯 G11-1 站井地下水其 SI_c 及 SI_d 偏離平衡値甚鉅的原因有待進一步追究，其水質特徵爲 pH 値比其他地下水爲低，約爲 6.2 (表一)，可能是在低 pH 値情況下造成較低 CO_3^{2-} 所致。在 Ca^{2+} + Mg^{2+} 與 SO_4^{2-} 之濃度關係比方面，大部分 (Ca, Mg)－SO_4 型地下水顯示出較低之 Ca^{2+} + Mg^{2+} / SO_4^{2-} 比值，顯示地下水中有相對高濃度的 SO_4^{2-}，但由飽和指數 SI_g 計算顯示，所有地下水均呈現不飽和現象，指示含水層中不會產生硫酸鹽沉澱。進一步比較各含水層之相關化學組成的濃度顯示 (表二)，以總溶解固體 (TDS) 及主要陰陽離子 濃度總和而言，含水層 1 之濃度幾乎爲其它含水層的 2 倍，這與在自然情況下，越深層之地下水其總溶解固體 (TDS) 及主要陰陽離子濃度會比淺層之地下水來的高 (Freeze and Cherry, 1979) 的情形相反。由表二同時顯示，含水層 1 的 Ca^{2+}、Mg^{2+}、HCO_3^- 及 SO_4^{2-} 之濃度顯然與其下含水層顯著之區分，而含水層 2-1 之相關離子濃度似有介於含水層 1 與含水層 2-2 及含水層 3 中間的現象，顯示高離子濃度之含水層1的地下水有向下影響含水層 2 之趨勢。

由上述各含水層相關離子濃度及比値關係和飽和指數分析顯示，顯示有過量之 Ca^{2+}、Mg^{2+} 濃度的因素，導致大多數淺層地下水爲飽和平衡或過飽和的情況，且淺

表二、各區域地下水之相關化學組成的平均濃度*

Table 2. Mean concentrations of related chemical compositions for groundwater in each region*

Region	Well Number	Depth	TDS.	Major Ion Conc.	Mean Ion Conc.						
					Ca^{2+}	Mg^{2+}	Na^{+}	K^{+}	HCO_3^-	SO_4^{2-}	Cl^-
		m	*mg/L*	*meq/L*	*mM*						
Proximal	N=5	38~266	466±347	14.0±1.8	1.95±0.74	1.61±0.47	0.47±0.16	0.05±0.00	4.13±0.60	1.01±0.39	0.22±0.08
Aquifer 1											
Mid fan	N=6	23~36	862±387	27.8±5.7	2.69±2.13	3.67±1.76	1.88±1.38	0.35±0.40	6.16±2.22	2.47±2.87	1.76±2.19
Distal fan	N=6	20~64	779±453	25.0±5.2	3.18±1.98	3.03±1.55	1.57±0.96	0.12±0.04	6.22±1.00	2.00±1.76	0.70±0.53
Aquifer 2-1											
Mid fan	N=5	69~72	400±99	18.2±4.2	2.55±1.24	1.44±1.03	1.90±1.44	0.08±0.08	4.24±0.96	1.80±1.49	0.37±0.38
Distal fan	N=6	66~112	360±60	14.8±1.7	1.61±0.71	1.14±0.23	1.49±0.91	0.11±0.09	4.76±0.66	1.37±1.32	0.14±0.05
Aquifer 2-2											
Mid fan	N=9	106~180	372±193	13.3±3.7	1.67±1.23	1.09±0.84	1.57±1.15	0.05±0.02	3.88±1.42	0.65±0.75	0.95±1.96
Distal fan	N=10	116~210	394±87	14.3±1.6	1.92±1.18	1.35±0.92	2.02±1.51	0.08±0.05	4.32±0.42	1.04±1.02	0.48±0.87
Aquifer 3											
Mid fan	N=8	200~284	319±87	14.3±3.1	1.75±0.92	1.27±1.04	1.34±0.83	0.05±0.01	4.24±0.65	1.18±1.38	0.21±0.19
Distal fan	N=8	198~258	360±74	13.2±1.3	1.25±0.58	0.87±0.37	2.23±1.17	0.12±0.58	4.15±0.52	0.97±1.01	0.56±0.84

* data from TPGWCB(台灣省政府水利局) (1995; 1997b; 1998)

層地下水相對於深層地下水有較高之 Ca^{2+}、Mg^{2+} 濃度。雖然部分區域之地下水呈現 (Ca, Mg)—SO_4 之水質型態，但此型態之地下水表現出較低之 $Ca^{2+} + Mg^{2+} / SO_4^{2-}$ 比值，顯示地下水中有相對高濃度的 SO_4^{2-}，且淺層地下水之濃度高於深層地下水。上述偏離化學反應平衡系統的高異常 $Ca^{2+} + Mg^{2+}$、SO_4^{2-} 濃度的現象，加上淺層地下水之離子濃度高於深層地下水的事實，意指地下水中之化學組成有受外來成分進入的影響，並有向下滲漏的情況。根據前述各含水層之水文地質特徵 (中央地質調查所，1995)，含水層 1 之上雖有一阻水層存在，但部份地區並未受此阻水層之阻隔，其地表水或可經由灌溉渠道或田間補注至含水層 1。因此，地下水中具高異常濃度之 $Ca^{2+} + Mg^{2+}$ 及 SO_4^{2-} 的原因可能為源自地表入滲因素所致，整體而言，淺層所受之影響較深層為大，但部分站井之深層地下水亦顯著受影響。

三、(Ca, Mg)—SO_4 型水質之成因

基本上 (Ca, Mg)—SO_4 型之水化學相可能與硫酸鹽之溶解作用有關，但由濁水溪沖積扇之岩礦特性 (何，1986；陳，1998)，以及本區沉積環境之地史資料 (中央地質調查所，1995) 顯示本研究區似不可能顯著存在如硫酸鹽等高溫少雨型態之蒸發鹽類岩礦；在飽和指數 SI_g 方面，所有地下水均呈現不飽和現象，顯示本研究區之含水層也不會出現 $CaSO_4$ 或其它硫酸鹽沉澱；同時，由相關之水化學比值關係及離子濃度比較顯示，地下水中之化學組成可能受外來成分進入的影響，且淺層地下水較深層為顯著的現象及證據，說明本研究區地下水中呈現的 (Ca, Mg)—SO_4 型態，應非來自原含水層環境中硫酸鹽的溶解，而是由其他因素造成。

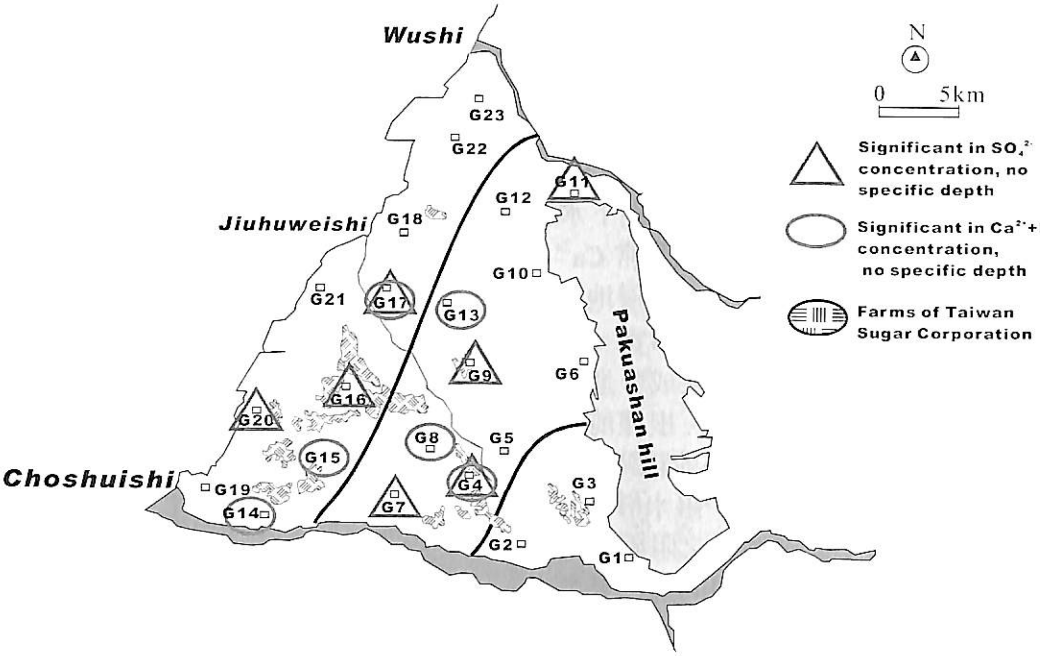
在自然狀態下，石膏可由下式之作用造成 (Stumn and Morgan, 1981)：

$$CaCO_3 + SO_4^{2-} + 2H^+ + H_2O \rightarrow CaSO_4 \cdot 2H_2O + CO_2 \quad \cdots(7)$$

也就是說，含水層基質內之碳酸鈣，如遭遇 SO_4^{2-} 及 H^+ 共同作用，則會產生石膏，而石膏易溶解，故形成 Ca—SO_4 型態之地下水。而由飽和指數 SI_g 顯示所有地下水均呈現 $CaSO_4$ 不飽和現象，因此 (7) 式之作用所產生之 $CaSO_4$ 應只是過渡型態，在產生 $CaSO_4$ 後，隨即進行 (5) 式之作用。

如果本研究區 (Ca, Mg)—SO_4 型態之地下水是 (7) 式之作用造成，推測相關地區之含水層中可能有地下水化學平衡系統外的 SO_4^{2-} 進入所影響。由於並無含水層相關有機硫之含量資料，同時本研究區之飽和地下水大都屬還原環境 (陳，2003)，並不容易出現還原態硫轉化成的 SO_4^{2-} 作用，所以地下水中 SO_4^{2-} 源自還原態硫轉化的貢獻量應甚微。因此，推測此平衡系統外的 SO_4^{2-} 可能源自地表入滲，經向下滲漏至含水層中，以可能之來源而言，(7) 式反應式中的 SO_4^{2-} 可能是源自酸沉降 (雨水) 以及植作施肥 (灌溉渠道及田間) 的下滲 (劉等，1992)。

在本研究中，出現 (Ca, Mg)—SO_4 型地下水之站井除 G11 和 G17 外，其餘站井之地理位置與彰化地區台糖農場之分佈區域相同 (圖六)，而由彰化地區台糖公司溪湖糖廠肥料使用量之統計資料顯示 (圖二) (台灣糖業公司，1951 ~ 1990 年統計資料輯錄)，如果以進貨量代表實際使用量，1951 至 1990 年間共計施用硫酸銨約 11 萬 1 仟噸、以及數目不詳之相關硫酸鹽類肥料。由於 SO_4^{2-} 並非植作生長之必需且大量之營養素，而植作在吸收相關營養離子後，遺下大量之 SO_4^{2-} 而隨地表水下滲至含水層中。



圖六、本研究台糖農場與地下水中具顯著較高 SO_4^{2-} 或 $Ca^{2+} + Mg^{2+}$ 濃度之站井之地理關係圖
Fig. 6. Geography relation between farms of Taiwan Sugar Corporation and wells that are significant in SO_4^{2-} or $Ca^{2+} + Mg^{2+}$ concentration in this study

因此，可能是農場之集約操作，造成相關站井出現低 $Ca^{2+} + Mg^{2+} / SO_4^{2-}$ 比值之 (Ca, Mg)—SO_4 型態地下水，如果這些相關站井之各含水層間有滲漏聯繫，就會造成 (Ca, Mg)—SO_4 型態地下水之垂向分佈。而由各含水層地下水之 $Ca^{2+} + Mg^{2+}$ 與 SO_4^{2-} 之濃度關係顯示 (圖四(a) ~ (d))，大部分彰化地區之地下水均受此滲入之 SO_4^{2-} 的影響致其 $Ca^{2+} + Mg^{2+}$ 與 SO_4^{2-} 之濃度關係在 3：1 至 5：1 間分佈。

植作吸取相關營養離子所遺下之 SO_4^{2-} 在經由土壤層入滲及滲漏至飽和地下水之過程中，會遭遇土壤層對 SO_4^{2-} 的吸持作用，而根據相關之研究指出 (劉等，1992)，彰化溪湖粘板岩石灰性沖積土幾乎對 SO_4^{2-} 沒有產生吸附作用，因此更有利於 SO_4^{2-} 下滲通過土壤層而進入至飽和地下水中。如果以台糖農場為標的，其面積約 2,916 公頃 (林務局，1991)，1951 至 1990 年之 40 年間至少施用 11 萬 1 仟噸 (硫酸銨) 之相關硫酸鹽類肥料 (台灣糖業公司，1951 ~ 1990年統計資料輯錄)，假設這些肥料是每年平均分配於田間，據此估算由於施肥導致 SO_4^{2-} 進入含水層的通量約為690 kg / yr.ha。來自雨水之 SO_4^{2-} 通量可利用雨水濃度及雨量而加以估算，因無彰化地區長期雨水之 SO_4^{2-} 測值，引用根據環保署1991至 2000 年台中地區雨水中 SO_4^{2-} 之年平均濃度約為 3.8 ± 1.0 mg/L 為代表 (環保署，2000)；根據經濟部水利處 (1997a) 資料，沖積扇地區年平均雨量分佈為 1,000mm 至 2,000mm 上下，故雨量值暫採其中值以 1,500mm 計，據此雨水之 SO_4^{2-} 濃度及雨量估算源自雨水之 SO_4^{2-} 進入含水層的通量約為 570 kg / yr.ha。因此，在彰化台糖農場地區，平均每年每公頃約有 1,260 公斤之 SO_4^{2-} 進入地下水中，

其中源自肥料之量至少佔 55%，而雨水亦有不可忽視之貢獻。但本區飽和地下水大都屬還原環境(陳，2003)，因此所概估每年每公頃約 1,260 公斤之 SO_4^{2-} 進入量會有多少轉變為還原態硫，則需進一步探究，但由本研究之分析顯示，本區地下水之水化學反應明顯受此外來之 SO_4^{2-} 影響。

在本研究地下水中顯示 $Ca^{2+} + Mg^{2+} / HCO_3^-$ 比值高過相關平衡值 (1 / 2 ~ 5 / 7) 的站井區域幾乎包括整個彰化地區且以含水層 1 為主，推測其原因也應與肥料有關，因為在鹼性土壤之條件下，如施用過磷酸鈣、硝酸銨鈣等相關肥料，更易造成 Ca^{2+} 淋洗進入淺層地下水中，而各含水層地下水中之 $Ca^{2+} + Mg^{2+} / HCO_3^-$ 比值高過扇頂區的站井分佈，似與農場之分佈有關 (圖六)。由各含水層地下水之 $Ca^{2+} + Mg^{2+}$ 與 HCO_3^- 及 SO_4^{2-} 之濃度關係比較 (圖四(a) ~ (d))，幾乎所有 (Ca, Mg) — SO_4 型地下水顯示出較低之 $Ca^{2+} + Mg^{2+} / SO_4^{2-}$ 比值，而這些地下水在 $Ca^{2+} + Mg^{2+}$ 與 HCO_3^- 之濃度關係中，並不都顯示有較高之 $Ca^{2+} + Mg^{2+} / HCO_3^-$ 比值現象，也就是說，低 $Ca^{2+} + Mg^{2+} / SO_4^{2-}$ 與高 $Ca^{2+} + Mg^{2+} / HCO_3^-$ 比值二者為個別獨立之情況，因此，(Ca, Mg)—SO_4 型態地下水中 $Ca^{2+} + Mg^{2+}$ 及 SO_4^{2-} 二類離子則可能各有其個別來源而進入含水層中，而非單一源自硫酸鹽之溶解造成，如分別施用相關碳酸鹽與硫酸鹽肥料的情況；這亦可由 SI_g 顯示所有地下水均呈明顯之不飽和現象，但對於 $CaCO_3$ 及 $CaMg(CO_3)_2$ 而言，卻各約有 2 / 3 及 1 / 2 之地下水呈現飽和平衡或過飽和的情況來說明。

結 論

本研究整理「台灣地區地下水觀測網整體計畫」中彰化地區地下水之主要化學組成，配合研究區之水文地質架構，以了解各含水層地下水之化學特徵，進而推測其可能之環境意涵，結果顯示：

一、整體而言，(Ca+Mg)—HCO_3 為彰化地區地下水之基本水化學相，而在下游地帶因地下水賦存之年代較為久遠，以致發生顯著之陽離子交換作用而形成 Na—HCO_3 之水化學相。淺層地下水之相關化學組成受地表入滲源影響甚鉅，並導致部分地區地下水出現 (Ca+Mg)—SO_4 之水化學相，此 (Ca+Mg)—SO_4 型態地下水之分佈較無平面之地理規律，但與台糖之農場位置有極大之相關性。扇尾地區另出現相對於 (Ca+Mg)—HCO_3 富含相對較多之 Na^+ 或 Cl^- 之混合型水化學相，可能是不同水化學相之水體的混合作用所造成。

二、比較各含水層地下水中 $Ca^{2+} + Mg^{2+}$ 分別和 HCO_3^-、SO_4^{2-} 之濃度關係與相關水化學反應式中離子的平衡係數比顯示，彰化地區地下水之水化學反應可能受地表人為活動影響甚鉅。地下水中因 $Ca^{2+} + Mg^{2+}$ 濃度過高而表現出高 $Ca^{2+} + Mg^{2+} / HCO_3^-$ 比值的區域，幾乎涵蓋整個彰化地區且以含水層 1 為主，推測其原因可能是因為在彰化鹼性土壤之環境條件下，施用過量含鈣肥料，導致 Ca^{2+} 淋洗進入淺層地下水中，並造成淺層地下水大都對 $CaCO_3$ 及 $CaMg(CO)_3$ 呈現飽和平衡或過飽和的現象。幾乎所有 (Ca+Mg)—SO_4 型態之地下水，因 SO_4^{2-} 濃度過高而表現出較低 $Ca^{2+} + Mg^{2+} / SO_4^{2-}$ 比值，此過高之 SO_4^{2-} 可能來自酸沉降以及植作施肥所致。以台糖之農場為例，透過肥料施用量、雨水之 SO_4^{2-} 濃度與雨量資料，估算彰化台糖農場地區平均每年每公頃約有 1,260 公斤之 SO_4^{2-} 進入地下水中，其中源自肥料之量至少佔 55%，而雨水亦有不可忽視之貢獻。

參考文獻

環保署。2000。台灣地區酸沉降物質現況調查。行政院環保署專案計畫報告。EPA-89-FA11-03-071。

林務局。1991。台中縣市、彰化縣、南投縣平地農業土地利用分類修測調查。林務局農林航空測量所叢刊第77號。

中央地質調查所。1995。台灣地區地下水觀測網第一期計畫一八十一、八十二及八十三年度一濁水溪沖積扇水文地質調查研究報告。

中興大學。1969。彰化縣土壤調查報告。

中興大學。1991。土壤管理手冊。國立中興大學土壤調查試驗中心。

台灣省政府水利局。1995。台灣地區地下水觀測網整體計畫一八十一至八十三年度濁水溪沖積扇觀測站網建立及運作管理工作報告。

台灣省政府水利處。1997a。台灣地區地下水觀測網第一期計畫一濁水溪沖積扇地下水水文初步分析研究報告。

台灣省政府水利處。1997b。台灣地區地下水觀測網整體計畫一八十四至八十五年度濁水溪沖積扇及屏東平原觀測站網建立及運作管理工作報告。

台灣省政府水利處。1998。台灣地區地下水觀測網整體計畫一八十六至八十七年度濁水溪沖積扇及屏東平原觀測站網建立及運作管理工作報告。台灣糖業公司。1951~1990年各年度之統計資料輯錄。台灣糖業公司資訊處。

何春蓀。1986。地質概論。經濟部。

陳肇夏。1998。台灣的變質岩。經濟部中央地質調查所。

陳文福。2003。濁水溪扇洲地下水系統之地球化學研究。國立台灣大學地質科學研究所博士論文。

曹以松。1998。地下水。中國土木水利工程學會。

彭宗仁、劉滄棽、郭鴻裕。2000。屏東沿海地區地下水水質之鹽化趨勢。土壤與環境。3: 353-362。

彭宗仁、劉滄棽、陳鎮東。2001。蘭陽平原地下水之水化學演化研究。台灣農業化學與食品科學。39(6): 423-436。

彰化縣政府。2002。彰化縣綜合發展計畫。http://www.mgt.ncu.edu.tw/。

黃顯凱、李友平、張國強、林文勝、李子倫。2001。濁水溪沖積扇地下水中硫酸鹽變化之探討。第四屆地下水資源及水質保護研討會論文集。p.149-154。

經濟部。1996。台灣地區地下水觀測網整體計畫。

劉文徹、張晉華、曾景山、李松伍、洪佳章。1992。台灣土壤對酸雨之敏感性。第三屆土壤污染防治研討會論文集。p.29-44。

謝永旭。1997。台灣地區地下水觀測網第一期計畫一濁水溪沖積扇地下水基本水質試驗分析研究報告。台灣省政府水利處。

Appelo, C. A. J., and D. Postma. 1996. Geochemistry, groundwater and pollution, pp.142-174. Balkema, Rotterdam, Netherlands.

Banks, D., A. K. Midtgard, B. Frengstad, J. R. Krog, and T. Strand. 1998. The chemistry of Norwegian groundwaters: II. The chemistry of 72 groundwaters from Quaternary sedimentary aquifers. The Science of the Total Environment. 222: 93-105.

Capaccioni, B., M. Didero, C. Paletta, and P. Salvadori. 2001. Hydrogeochemistry of groundwaters from carbonate formations with basal gypsiferous layers: an example

from the Mt Catria — Mt Nerone ridge (Northern Appennines, Italy). J. Hydrol. 253: 14-26.

Chapelle, F. H. 1983. Groundwater geochemistry and calcite cementation of the Aquia aquifer in southern Maryland. Water Resources Research. 19: 545-558.

Chapelle, F. H., and L. L. Knobel. 1983. Aqueous geochemistry and the exchangeable cation composition of glauconite in the Aquia aquifer, Maryland. Ground Water. 21: 343-352.

Chen, J., F. Wang, X. Xia, and L. Zhang. 2002. Major element chemistry of the Changjiang (Yangtze River). Chem. Geol. 187: 231-255.

Das, B. K., and P. Kaur. 2001. Major ion chemistry of Renuka Lake and weathering processes, Sirmaur District, Himachal Pradesh, India. Environ. Geol. 40: 908-917.

Domenico, P. K., and F. W. Schwartz. 1990. Physical and Chemical Hydrogeology, pp.387-420. John Wiley, New York.

Freeze, A. R., and J. A. Cherry. 1979. Groundwater, pp. 238-302. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New Jersey.

Gomis-Yagues, V., N. Boluda-Botella, and F. Ruze-Bevia. 2000. Gypsum precipitation / dissolution as an explanation of the decrease of sulphate concentration during seawater intrusion. J. Hydrol. 228: 48-55.

Hafe, Z. B. 1998. Hydrochemical evaluation of the coastal Quaternary aquifer east of Tripoli, Libya. J. African Earth Sciences. 26: 643-648.

Hendry, M. J., and F. W. Schwartz. 1990. The chemical evolution of ground water in the Milk River aquifer, Canada. Ground Water. 28(2): 253-261.

Ii, H., T. Hirata, H. Matsuo, and M. Nishikawa. 1997. Surface water chemistry, particularly concentrations of NO^{3-} and DO and $\delta^{15}N$ values, near a tea plantation in Kyushu, Japan. J. Hydrol. 202: 341-352.

Jorgensen, N. O. 2002. Origin of shallow saline groundwater on the Island of Laso, Denmark. Chem. Geol. 184: 359-370.

Land, M., and B. Ohlander. 1997. Seasonal variations in the geochemistry of shallow groundwater hosted in granitic till. Chem. Geol. 143: 205-216.

Lawrence, R. A., J. W. Lloyd, and J. M. Marsh. 1976. Hydrochemistry and ground-water mixing in part of the Lincolnshire Limestone aquifer, England." Ground Water. 14: 320-327.

Plummer, L. N., T. M. L. Wigley, and D. L. Parkhurast. 1978. The kinetics of calcite dissolution in CO_2 water system at 5 to 60 and 0.0 to 1.0 atm CO_2. Am. J. Sci. 278: 179-216.

Rao, N. S. 2001. Geochemistry of groundwater in parts of Guntur district, Andhra Pradesh, India. Environ. Geol. 41: 552-562.

Risacher, F., H. Alonso, and C. Salazar. 2002. Hydrochemistry of two adjacent acid saline lakes in the Andes of northern Chile. Chem. Geol. 187: 39-57.

Stumn, W., and J. J. Morgan. 1981. Aquatic Chemistry, 780p. John Wiley, New York.

Tecsoft Inc. 1985. PLOTCHEM-WIN Version 7.7.